

# Nanopartikkeleiden laserablaatio nestefaasissa

Atte Lepistö  
LuK-tutkielma  
Fysiikan tutkinto-ohjelma  
Luonnontieteellinen tiedekunta  
Oulun yliopisto  
Kesäkuu 2021

# Sisällys

<b>1</b>	<b>Johdanto</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Koeasetelma</b>	<b>2</b>
2.1	Laser . . . . .	2
2.2	Optiikka . . . . .	5
2.3	Neste . . . . .	6
2.4	Kohdemateriaali . . . . .	7
<b>3</b>	<b>Laserpulssin, nesteen ja kohdemateriaalin vuorovaikutus</b>	<b>8</b>
3.1	Laserpulssin ja nesteen vuorovaikutus . . . . .	8
3.2	Laserpulssin vuorovaikutus kohteen kanssa . . . . .	9
3.3	Kavitaatiokupla . . . . .	13
3.4	Hidas kasvu ja kasautuminen . . . . .	15
<b>4</b>	<b>Nanopartikkelit</b>	<b>16</b>
4.1	Ominaisuudet . . . . .	16
4.2	Sovellukset . . . . .	17
<b>5</b>	<b>Yhteenveto</b>	<b>20</b>

## 1 Johdanto

Nanopartikkeleiden laserablaatio nestefaasissa on kemiallisesti puhdas, suhteellisen nopea tekniikka tuottaa nanopartikkeleita helposti säilytettävässä muodossa. Syntyvät tuotteet jäävät vangituiksi nesteeseen, eivätkä aiheuta niin helposti vaaraa valmistajilleen, kuin ilman nestettä suoritettussa laserablaatiossa. Lisäksi laserablaatiolla on suhteellisen helppo tuottaa nanopartikkeleita, joiden pinnalla ei ole ylimääräisiä aineita. Prosessiin ei myöskään tarvita stabilointiaineita, mitä usein käytetään kemiallisesti tuotettujen nanopartikkeleiden käsittelyyn. Lisäksi puhtaisiin nanopartikkeleihin on helppo sijoittaa funktionaalisia ryhmiä esimerkiksi proteiineja. Näiden syiden vuoksi laserablaatiolla tuotetut nanopartikkelit sopivat hyvin erityisesti lääketieteen sovelluksiin [1–3].

Laserablaatio nesteessä sisältää useita erilaisia ilmiöitä, joiden ymmärtäminen nanopartikkeleiden tuotannon tehon lisäämiseksi sekä koon ja muodon hallittavuuden parantamiseksi on välttämätöntä. Tämän tutkielman tavoitteena on antaa aiheeseen ensi kertaa tutustuville selkeä kokonaiskuva nanopartikkeleiden laserablaatiosta, sen komponenteista, mekanismeista ja nanopartikkeleista sovelluksineen.

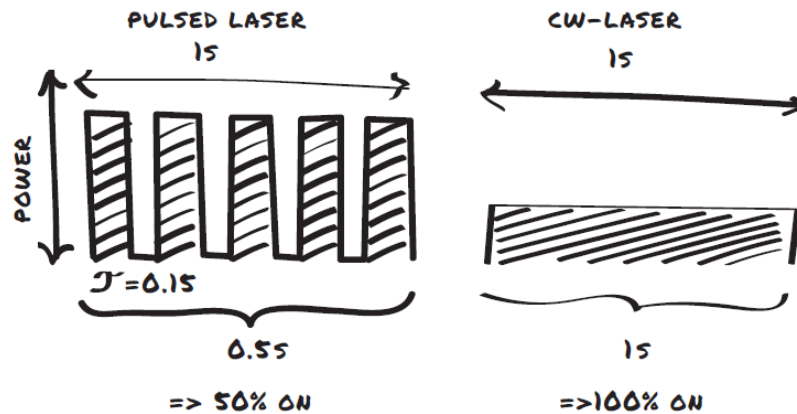
Itse nanopartikkeleiden laserablaatio nesteessä tapahtuu siten, että kohdetta ammutaan laserpulsseilla, joiden pituus eli kesto vaihtelee femtosekunneista nanosekunteihin. Laserpulssi vaelttaa nesteen läpi. Neste voi olla lähes mitä tahansa ei kovin tulenarkaa. Tyypillisesti käytetään kuitenkin vettä. Laserpulssin kohdatessa kohdemateriaalin osumakohta absorboi laserin energiaa ja eri tekijöistä riippuen joko sulaa, höyrystyy tai pirstaloituu. Tämän jälkeen osumakohtaan muodostunutabloitunut massa laajenee sekoittuen nesteeseen ja hajoten partikkeleiksi, joiden koko vaihtelee. Yleisesti nanopartikkeli on läpimitaltaan 1-100 nm [1].

## 2 Koeasetelma

### 2.1 Laser

Koeasetelman komponentit havainnollistettuna kuvassa 4. Laserpulssi punaisella värillä. Laser toimii energianlähteenä laserablaatiossa ja on koeasetelman kallein osa. Laserin parametrit valitaan käytetyn aineen ja

halutun lopputuotteen mukaan, sillä kukin materiaali ja alkuaine vastaa erilaisiin aallonpituuksiin, energioihin ja ablaatioaikoihin eri tavalla tuottaen erilaisia lopputuotteita. Käytetty laser on usein pulssitettu. Koska jatkuvasti kohdetta säteilyttämällä varsinkin metallit johtavat lämmön jatkuvasti pois kohdealueelta, pulssitetulla laserilla kohde jäähtyy pulsien välissä ja tehohäviötä syntyy vähemmän. Lisäksi kuten kuvasta 1 nähdään, vaikka käytetty energia aikavälillä (käyrän alapuolinen pinta-ala) on sama, pulssitetun laserin hetkellinen teho on suurempi [1]. Tällöin pulssitetun laserin etu verrattuna jatkuvasti säteilyttävään laseriin on, että joko ablaatoraja ylittyy pienemmällä energiamäärällä, tai saadaan korkeampi hetkellinen teho samalla energialla.



Kuva 1: Pulssitetun laserin hetkellinen teho on suurempi kuin jatkuvasti säteilevän kokonaisenergian ollessa sama

Ensimmäinen ablaatioon vaikuttavista laserin parametreista on aallonpituus. Aallonpituus vaikuttaa ablaation saantoon, sillä kullekin materiaalille on oma optimaalinen aallonpituutensa, jolla ablaatio on tehokkainta. Lisäksi aallonpituus vaikuttaa siihen millaisia partikkeleita tai rakenteita ablaatiosta syntyy. Esimerkiksi Solati et al. tuottaessa grafeenia laserablaatiolla 532 nm aallonpituuden laser tuotti partikkeleita huomattavasti enemmän kuin 1064 nm laser. Lisäksi 532 nm laser tuotti monikerroksisia rakenteita, kun taas 1064 nm laser synnytti kaksikerroksisen rakenteen [4]. Tästä myös huomataan, että laserablaatioon käytetään laajasti erilaisia aallonpituuksia. Aallonpituus on usein välillä 800-1064 nm, mutta joskus käytetään myös 532 nm laseria, kuten edellisessä tapauk-

sessä. Yleisesti pyritään käyttämään sellaista aallonpituutta, joka absorboituisi kohdemateriaalin ja tuottaisi nanopartikkeleita, mutta ei absorboituisi syntyneisiin, jo nesteessä oleviin nanopartikkeleihin. Näin ablaatioprosessi on helpommin hallittavissa. Pidemmät aallonpituudet sopivat tähän paremmin. Lyhyemmillä aallonpituuksilla prosessi muuttuu usein ablaatiosta kolloidin virittämiseksi. Eli kohteeseen absorboitumisen sijaan laserpulssin energia absorboituu nesteessä oleviin nanopartikkeleihin ja muokkaa niiden rakennetta.

Toinen muuttuja laserissa on pulssin kesto eli pituus. Käytetyt pituudet vaihtelevat useista nanosekunneista femtosekunteihin. Pulssin kesto vaikuttaa ainakin syntyvien nanopartikkeleiden määrään ja kokojakumaan sekä kavitaatiokuplan kokoon ja elinikään [5]. Nämä taas ovat seurausta erilaisten pulssin pituuksien vaikutuksista ablaatiomekanismeihin. Mitä pidempi pulssi on, sitä laajemmalle sen energia välittyy kohteessa. Tällöin kohde sulaa. Toisaalta pulssin ollessa lyhyempi kuin lämmönjohtumiseen vaadittava aika, energia ei ehdi välittyä osuma-alueen ympärillä ja ablaatio rajautuu hyvin pienelle alueelle. Tällöin voidaan kuitenkin käyttää matalan kiehumispisteen nestettä. Pulssin kesto vaikuttaa myös ablaatioon tarvittavaan energiamäärään siten, että lyhyemmillä pulsseilla ablaatio tapahtuu pienemmällä kokonaisenergialla. Lyhyet pulssit ovat kuitenkin alttiita aiheuttamaan nesteen optista hajoamista eli paikallista ionisaatiota. Pulssi siis absorboituu nesteeseen eikä kohteeseen. Tämän vuoksi pidemmillä pulsseilla voidaan käyttää suurempia energioita ja päästä suurempiin tuottavuuksiin, vaikka lyhyemmät pulssit olisivat tehokkaampia ablaation aiheuttajia yksittäisinä pulsseina. Pidemmillä pulsseilla on kuitenkin otettava huomioon syntyvän plasman ja kavitaatiokuplan osumakohtaa suojaava vaikutus, mikä voi vuorostaan heikentää ablaation tehokkuutta [1, 6, 7].

Ablaatioon vaikuttavat myös pulssin energia ja laserin teho, jotka vaikuttavat tapahtumanopeuksiin ja kavitaatiokuplan elinikään, josta lisää myöhemmin. Kuten pulssin kesto, energia ja teho vaikuttavat myös siihen, miten kohdemateriaali käyttäytyy osuman jälkeen. Tämä tietysti johtuu kohdemateriaalien erilaisista sulamispisteistä, kiehumispisteistä ja ionisaatioenergioista. Esimerkiksi matalammilla laserin tehoilla materiaa sulaa, mutta korkeammilla se kaasuuntuu tai voi muuttua plasmaksi [1].

Pulssin toistonopeuden rooli on lähinnä säädellä mitkä ilmiöt tapahtuvat prosessissa ja maksimoida nanopartikkeleiden saanto. Kuitenkin on huomioitava, että mikäli pulssit menevät liian nopeasti peräkkäin, edellisen pulssin synnyttämä plasma ja kavitaatiokupla eivät ole ehtineet hävitä, jolloin uusi pulssi voi absorboitua niihin tai heijastua laskien ablaation saantoa. Toisinaan tämä on silti tavoiteltavaa, mikäli pulssin halutaan muokkaavan syntyneitä nanopartikkeleita [1].

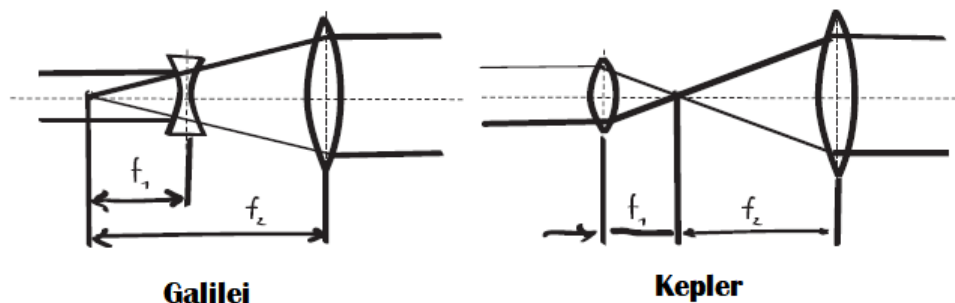
## 2.2 Optiikka

Laserablaatiossa käytetään usein linsejä laserin kohdentamiseksi tai laajentamiseksi (Kuva 2) ja peilejä laserin ohjaamiseksi [1]. Vasemmanpuoleisen, Galilein linssisysteemin etu on, että linssien välissä olevaan polttopistettä ei muodostu. Tällöin vältetään mahdollinen väliaineen optinen hajoaminen ja ionisaatio.

Laser voidaan heijastaa peilien kautta, jotka voivat olla liikkuvia. Tällöin osumakohta vaihtuu ja prosessi pysyy tehokkaana, kun ablaatiota voidaan suorittaa koko kohteen pinta-alalta. Lisäksi pystytään välttämään laserpulssin osuminen plasmaan, kavitaatiokuplaan tai mikrokupliin. Peilien suuntaamisella voidaan myös välttää valonsäteiden heijastuminen ei-haluttuihin suuntiin ja vahingoittamasta laitteistoa. Laserin teho on riippuvainen pinta-alasta, jolle laser osuu. Linsejä käyttämällä voidaan siirtää polttopistettä ja näin saadaan osumakohdan kokoa muutettua ja siten teho on sopiva tavoiteltuun lopputulokseen nähden. Toinen vaihtoehto on linssisysteemiä käyttämällä laajentaa tai supistaa koko sädetä. Tällöin ei ole niin tarkkaa millä etäisyydellä kohde on linssistä, sillä säde pysyy lähes saman levyisenä koko matkaltaan. Varsinaista polttopistettä ei muodostu, eikä kohteen tarvitse olla tietyllä etäisyydellä linssistä.

Linsejä ja peilejä käytettäessä on otettava huomioon, että on olemassa laserin energia, jolla ne voivat vahingoittua ja sitä ei saa ylittää. Osa energiasta nimittäin aina absorboituu optiikkaan.

Kuva 2: Linssisysteemi lasersäteen leventämiseen tai kaventamiseen



### 2.3 Neste

Käytetty neste vaikuttaa omalta osaltaan siihen, millaisia nanopartikkeleita lopputuotteeksi tulee. Esimerkiksi nesteen valinnalla voi vaikuttaa siihen hapettuvatko nanopartikkelit vai säilyvätkö ne puhtaina alkuaineina, sillä joillakin materiaaleilla pH vaikuttaa oksidien muodostumiseen. Tyypillisiä valintoja nesteeksi ovat esimerkiksi tislattu vesi ja aseton.

Ilmassa suoritettuun laserablaatioon verrattuna neste tehostaa prosessia ja tekee siitä turvallisemman. Syntyneet nanopartikkelit on helppompaa kerätä nesteestä kuin ilmasta ja lisäämällä nesteeseen erilaisia aineita voidaan vaikuttaa syntyvien nanopartikkeleiden rakenteeseen. Neste tuo kuitenkin myös haasteita laserablaatioon. Se muuttaa lasersäteiden polttopistettä riippuen viskositeetistaan, mikä on otettava huomioon koejärjestelyissä säätämällä kohteen ja optiikan etäisyyttä toisistaan. Lisäksi neste heikentää laserpulssin energiaa, johtuen fotonien absorboitumisesta ja siroamisesta nesteeseen. Tämä voi johtua myös nesteessä olevista ioneista tai aiemmin abloituneesta materiaalista [1]. Ablaationopeuden heikkeneminen abloituneen materiaalin vaikutuksesta voidaan kuitenkin kumota kierrättämällä nestettä prosessin aikana. Esimerkiksi Barcikowski et al. raportoivat, että hopean nanopartikkeleiden saanto laserablaatiolla virtaavassa nesteessä on 380% suurempi kuin paikallaan pysyvässä nesteessä [8].

## 2.4 Kohdemateriaali

Kohdemateriaalina on se aine, josta nanopartikkeleita halutaan tuottaa. Tyypillisiä valintoja ovat puhtaat alkuaineet ja oksidit, mutta myös sulfidit, nitraatit ja erilaiset orgaaniset aineet sopivat laserablaation kohteiksi. Kuten kuvasta 3 nähdään, lähes kaikkien ryhmien alkuaineita on käytetty ablaatioon [9]. Vain kaikkein reaktiivisimmat alkalimetallit ja reagoimattomimmat jalokaasut eivät sovellu nanopartikkeleiden tuottamiseen hyvin.

Kuva 3: Nanopartikkeleiden laserablaatioon käytettyjä alkuaineita

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	*	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**																

*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Tb
**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No

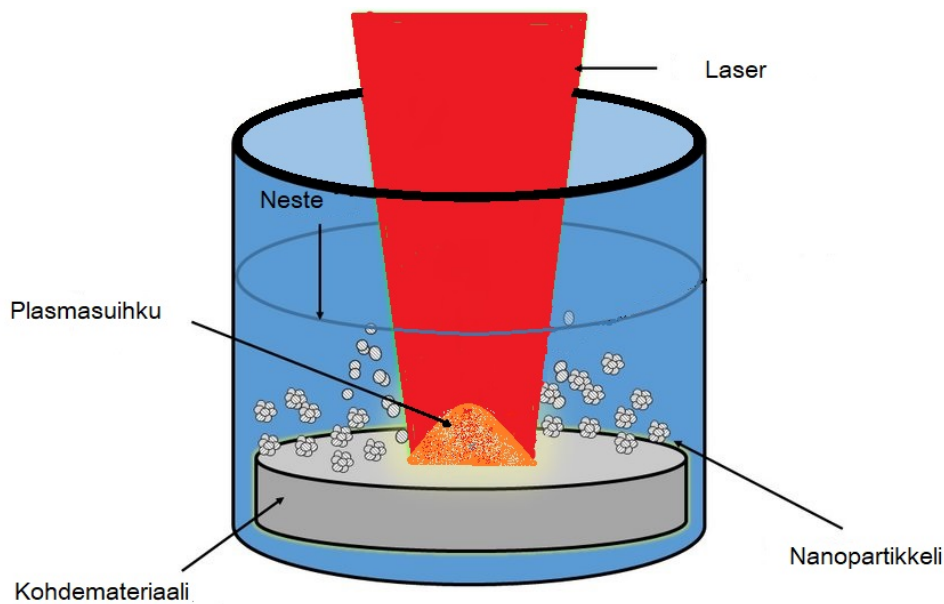
Metallit ovat erityisen kiinnostava kohdemateriaali, koska toisin kuin puolijohteet ja molekyylit ne pystyvät muodostamaan plasmoneita. Tämä tarkoittaa, että useat elektronit voivat oskilloida eli värähdellä samantahtisesti materiaalissa. Kun metallista tuotetaan nanopartikkeli, nämä nanopartikkeleiden plasmonit absorboivat valoa näkyvillä aallonpituuksilla. Tämä selittää, miksi metallien nanopartikkeliliuokset ovat usein värikkäitä. Yleisesti plasmonit ovat perusta monille nanopartikkeleiden sovelluksille [10], joista lisää myöhemmin. Nanopartikkeleiden valmistamista puolijohteista taas motivoivat monet teknologiset sovellukset, joihin puolijohteita käytetään runsaasti. Pyrkimys aina vain pienempien sähkölaitteiden valmistamiseksi on lisännyt vaatimusta nanokoon materiaalien kehittämiseksi ja tuottamiseksi.

Kuvassa 4 kohdemateriaali on astian pohjalla. Kohdemateriaali tai astia, jossa kohdemateriaali on, voi olla liikkuvalla alustalla. Tällä este-



tään liian syvän kraatterin syntyminen yksitaiseen pisteeseen, joka taas aiheuttaisi laserin siroamista ja ablaatiotehokkuus heikkenisi. Vaihtoehto tälle on laserin ohjaaminen. Laserin liikuttaminen astian sijaan mahdollistaa nesteen pinnan pysymisen tasaisena, jolloin laserin heijastumiskäyttäytymisen hallitseminen on helpompaa.

Kuva 4: Koeasetelma



## 3 Laserpulssin, nesteen ja kohdemateriaalin vuorovaikutus

### 3.1 Laserpulssin ja nesteen vuorovaikutus

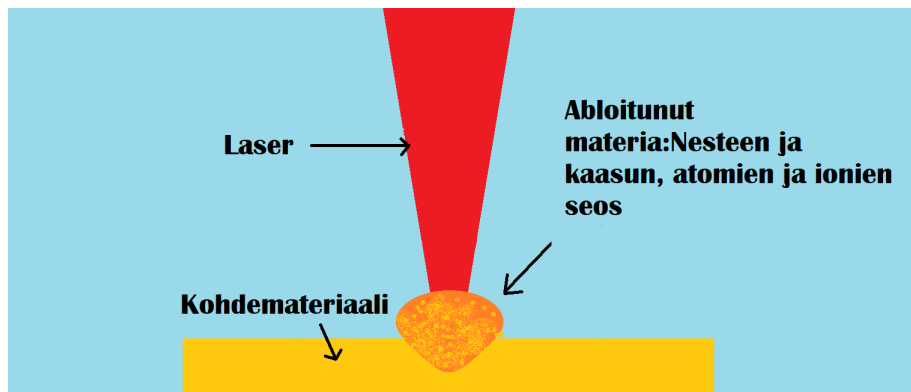
Laserpulssin on läpäistävä nestekerros päästäkseen kohteeseen menettäen mahdollisimman vähän energiaa. Tämä saavutetaan välttämällä laserin fokusoitumista nesteeseen. Lyhyemmillä pulsseilla on myös säädettävä nestekerroksen paksuutta, jotta laser fokusoituisi oikeaan kohtaan. Kaikilla pulssipituuksilla on kuitenkin energia, jota laserpulssi ei saa ylittää useiden fotonien samanaikaisen absorption välttämiseksi [7]. Väliaineen on hyvä olla optisesti läpinäkyvää laserin aallonpituudella eli on valittava tilanteeseen sopiva neste. Lyhyen aallonpituuden (UV-säteily) laserit

voivat aiheuttaa nesteen hajoamista [7,9]. Yan spekuloi, että tämä voi johtua päällekkäisistä pulsseista, eli saapuvan ja heijastuvan pulssin interferenssistä tai pienistä kuplista, joita syntyy nesteen lämmitessä.

### 3.2 Laserpulssin vuorovaikutus kohteen kanssa

Laserpulssin energia absorboituu kohdemateriaaliin pulssin keston ajan. Kuvan 5 tapauksessa pulssi on niin pitkä, että se osuu myös abloituneeseen materiaan. Laserin ja materian vuorovaikutukset riippuvat säteilyn tehosta ja pulssin pituudesta. Tämän tutkielman tarkoituksena ei ole antaa kaikenkattavaa kuvaa kaikista mahdollisista erilaisista parametrien kombinaatioista ja niiden vaikutusten eroista, vaan yksinkertaistettu kuvaus ablaatiotapahtumasta ja käydä läpi vain tärkeimpien koeparametrien, varsinkin pulssin pituuden, vaikutusta. Ablaatiossa tapahtuu fotonionisaatiota johtuen useiden fotonien samanaikaisesta absorptiosta. Lisäksi tapahtuu kohdemateriaalin sulamista, kiehumista, höyrystymistä ja mahdollisesti faasiräjähdyks, riippuen laserin parametreista. Faasiräjähdyks tarkoittaa kohdemateriaalin homogeenisestä nukleaatista johtuvaa nopeaa muutosta ylikuumenneesta nesteestä höyryn ja nesteen seokseksi, joka laajenee hyvin nopeasti. Faasiräjähdyksen tapahtumisesta on jonkin verran erimielisyyttä sillä Yan et al. mukaan ultranopeilla lasereilla, joilla faasiräjähdyks olisi Amendolan mukaan merkittävä ablaatiomekanismi, nestekerros voi estää faasiräjähdyksen tapahtumisen. Tällöin ablaatio tapahtuisi normaalilla sulamisella, kiehumisella ja triviaalilla fragmentaatiolla [7,9].

Kuva 5: Laserin absorboituminen kohteeseen



Lyhyemmillä kuin muutamien pikosekuntien mittaisilla pulsseilla laserin vuorovaikutus abloituneen materiaan kanssa voidaan olettaa jäävän merkityksettömäksi. Vallitseva tapahtuma on, että useat fotonit absorboituvat samanaikaisesti kohdemateriaaliin. Tämä johtaa paikalliseen ionisaatioon osumakohdassa ja sitä kutsutaan nimellä fotoionisaatio. Tämä fotoionisaatio on kuitenkin todennäköinen pulssin kestolla aina kymmeniin nanosekunteihin asti, mutta tällöin laserin vuorovaikutus abloituneen materiaan kanssa nousee koko ajan merkittävämmäksi pulssin keston pidentessä.

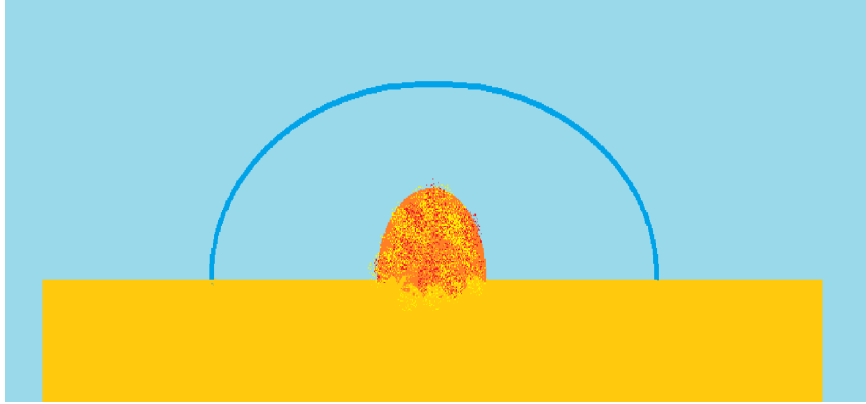
Kun pulssin kesto on yli  $10^{-10}$  s eli nanosekunnin tai enemmän, laserpulssi ehtii selkeästi osumaan abloituneeseen materiaan. Plasma absorboi energiaa laser pulssista estäen energiaa välittymästä suoraan kohteeseen. Toisaalta laser pidentää plasman elinikää nostamalla sen lämpötilaa ja siten antaa enemmän aikaa nanopartikkeleiden muodostumiselle. Plasman alkuainekeostumusta voidaan tutkia käyttäen optista emissio spektroskopiaa, joka siis tutkii näkyvän valon aallonpituudella olevaa spektriä [11].

Noin pikosekunnista eteenpäin laserpulssin osumisen jälkeen materiaan voidaan katsoa olevan irti kohteesta [7]. Ablatiomekanismeille ei ole selkeää paikkaa tai aikaa vaan niitä kaikkia voi tapahtua osuma-alueella.

Yan et al. mukaan Kohdemateriaali muuttuu suoraan kiinteästä plasmaksi, mikäli laserin teho on yli  $10^{13}$  W/cm<sup>2</sup>. Kuitenkin suurin osa tyyppillisesti käytetyistä lasereista on alle tämän [9]. Zhang et al. mukaan plasmaa syntyy, kun teho on yli  $10^9$  W/cm<sup>2</sup> [12].

Samaan aikaan ablaation alkamisen kanssa syntyy paineaalto (Kuva 6), jonka energia on 10%-50% laserpulssin energiasta. Se voi omalta osaltaan edistää materiaan irtoamista ablaatiosta syntyneestä kraatterista. Paineaalto on epäjatkuva kohta tiheydessä ja lämpötilassa ja se voi omalla osallaan edistää materiaan irtoamista kraatterista. Nesteessä paineaalto muuttaa myös taitekerrointa, mikä ylipäättänsä mahdollistaa sen havaitsemisen ja tutkimisen [9, 13].

Kuva 6: Paineaalto



Amendolan mukaan ilmassa ja nesteessä tapahtuvissa laserablaatioissa ei ole löydetty merkittävää eroa ablaation alkuvaiheissa, jolloin abloitunut massa ei ole ehtinyt vuorovaikuttaa nesteen kanssa [7]. Vaikka termodynamiikka ja molekyyliidynamiikka antavat mukaan hyödyllistä tietoa ablaation ensimmäisistä hetkistä, siinä on Amendolan mukaan puutteita varsinkin fotoionisaation, fotomekaanisen stressin ja plasman vaikutuksesta kraatterin pinnalla. Erityisesti fotoionisaation merkitys voi olla suuri materian irtoamiseen, koska nopeasti syntyvät samanmerkkiset varaukset työntävät toisiaan pois osumakohdasta [7].

Aikavälillä  $10^{-10}$  s– $10^{-7}$  s plasma laajenee, jäähtyy ja sammuu. Tässä vaiheessa aletaan havaita ensimmäisiä eroja nesteessä ja kaasussa tapahtuvan ablaation välillä. Ero syntyy nesteen hidastaessa plasman laajenemista ja poistumista osumakohdassa jo olevan kraatterin päältä. Tämä puristus hidastaa myös osumakohdan jäähtymistä, sillä pitkään osumakohdan päällä oleva plasman lämpöenergia siirtyy osumakohtaan. Tämä toisinaan johtaa ablaation saannon kasvamiseen verrattuna ilmassa tai tyhjiössä tehtävään laserablaatioon, sillä suurempi osa kohteesta saavuttaa ablaatioon tarvittavan energian. Tämä kuitenkin vaikuttaisi riippuvan kohdemateriaalin ominaisuuksista. Eli nesteessä ablaatiota tapahtuu sekä laserpulssin, että syntyneen plasman edelleen siirtämän energian vuoksi. Plasma vaikuttaa vielä useita nanosekunteja laserpulssin jälkeen.

Noin  $10^{-10}$  s jälkeen plasma lämmittää ympäröivän nesteen itsensä lämpöiseksi. Irronnut kohdemateriaali ja neste alkavat sekoittua [7, 13]. Amendolan mukaan ei ole olemassa selkeää dataa nukleaation (faasimu-

toksen ensimmäinen askel) ja nanorakenteiden muodostumisen aikaskaaloista. Kaasussa tehtyä tutkimusta ei voi käyttää verrokkina, sillä nukleation alkamisaika riippuu selkeästi konsentraatioista, lämpötiloista ja paineesta ja nämä ovat kaasussa ja nesteessä radikaalisti erilaisia. Lisäksi ei ole selvää tapahtuuko nukleatio ja nanopartikkeleiden kasvu ennen vai jälkeen abloituneen materian ja nesteen sekoittumisen ja mikä on nesteessä olevien hiukkasten ionisaatiotila. Optisella emissiospektroskopialla on kyllä vahvistettu, että materian ja nesteen reagointia voi tapahtua jo plasman olemassaolon aikana, mutta kvantitatiivinen informaatio tästä puuttuu. Lisäksi sulien pisaroiden, joita kohteesta irtoaa, kohtalo vaatii lisätutkimuksia. Esimerkiksi ei ole selvää kiinteytyvätkö vai höyrystyvätkö ne. Lisäksi laserablaatiossa kaasussa osa irronneesta materiasta päätyy takaisin kraatteriin, kun taas nesteessä ei ole tietoa missä laajuudessa tätä tapahtuu ja mitkä tekijät siihen vaikuttavat [7].

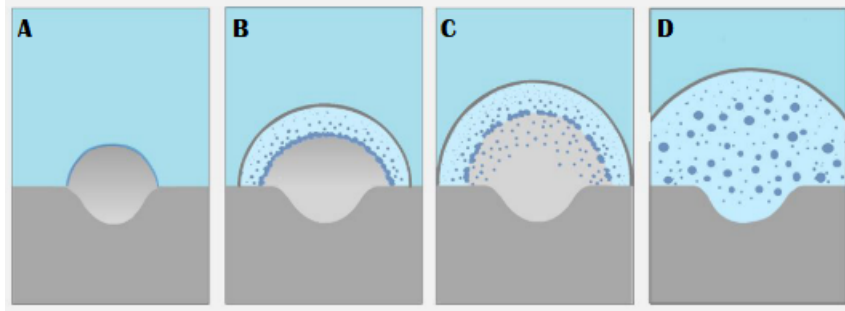
Vaikka tarkkaa kvantitatiivista dataa nanopartikkeleiden syntymästä ei ole, ovat simulaatiot tarjonneet mahdollisia selityksiä syntymekanismeille. Cheng-Yu et al. ovat simulaatiossaan antaneet kolme pääasiallista syntymekanismia nanopartikkeleille nanosekuntilaserilla ja myös kuvauksen siitä, miten eri laserpulssin pituuksilla syntymekanismit eroavat.

Ensimmäinen tapa, jolla nanopartikkelit syntyvät on nesteen ja abloituneen materian rajapinnassa, jonne muodostuu ohut väliaikainen metallikerros. Tämä metallikerros on kuvassa 7B-C tummansinisellä. Sen hajoessa syntyy suurehkoja sulia nanopartikkeleita (kuva 7D). Nanopartikkelit jäävät laajenevan kavitaatiokuplan yläosaan ja jäähtyvät. Toinen on, että syntyvästä metallikuoresta haihtuu nesteeseen metallia ja niiden jäähtyessä syntyy pieniä 5 nm nanopartikkeleita, jotka on nähtävissä kuvassa 7B.

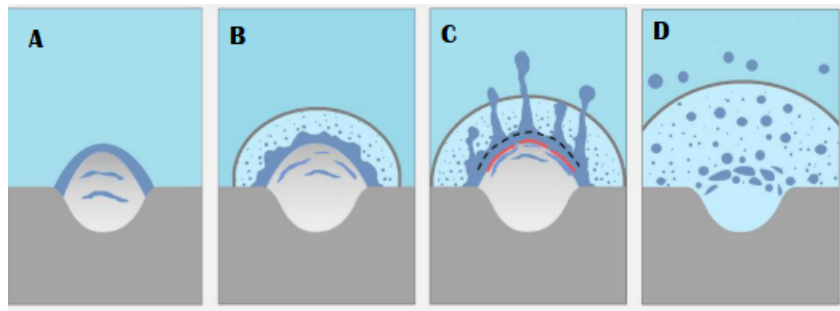
Kolmas ja merkittävin syntytapa on, että tiivistyneen metallikerroksen alla, jossa on korkein lämpötila, metalli vuorovaikuttaa itsensä kanssa ja syntyy nanopartikkeleita (Kuva 7C vaaleanharmaalla alueella).

Pidemmällä pulsseilla laserin parametrit vaikuttaisivat olevan lähempänä ablaatiolle otollista aluetta. Ulossinkoutuvan materian määrä on vähäisempi ja plasma laajenee alkuvaiheessa vähemmän. Kuvassa 8C ja D havainnollistetaan materian sinkoutumista ulos lyhyemmän pulssin lasereilla [5].

Kuva 7: Nanopartikkeleiden syntymä nanosekuntilaserilla



Kuva 8: Nanopartikkeleiden syntymä fs ja ps laserilla

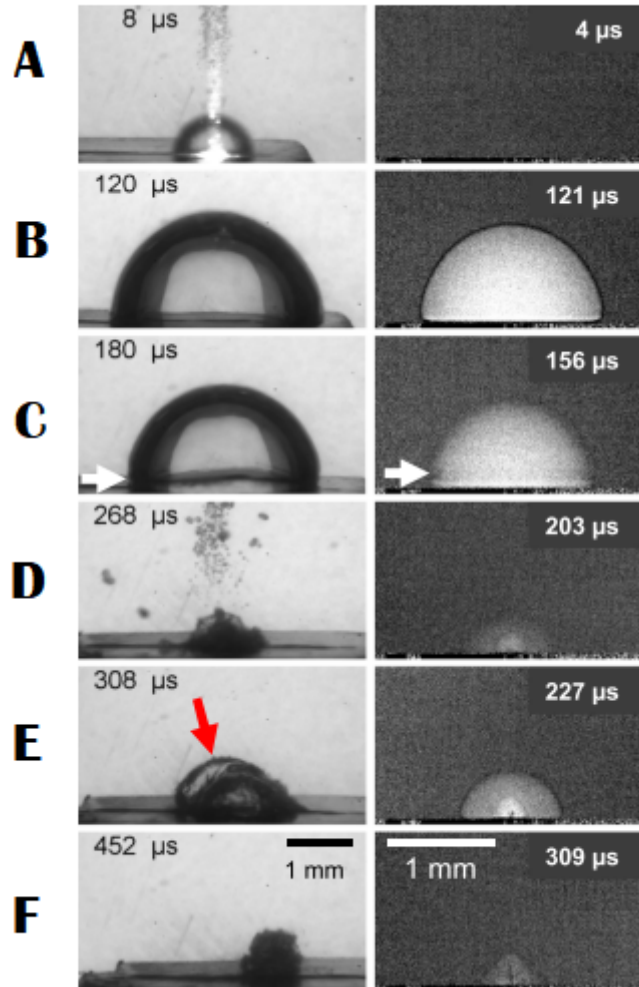


### 3.3 Kavitaatiokupla

Kavitaatiokupla on viimeinen laserablaation fysikaalinen vaihe, joka vaikuttaa nanopartikkeleiden syntymiseen. Kavitaatio on ilmiö, jossa neste alkaa kiehua paineen laskun johdosta.

Aikavälillä  $10^{-6}$  s- $10^{-4}$  s plasman nesteeseen vapauttaman energian seurauksena syntyy kavitaatiokupla (Kuva 9A. Vasemmalla stroboskoopin avulla tuotettu kuva. Oikealla röntgenkuvauksella tuotettu kuva), joka laajenee (Kuva 9B) ja romahtaa (Kuva 9F) [7,9]. Kupla voi myös oskilloida useita kertoja. Kuvassa 9E kupla on suurentunut edellisestä [14]. Jossain vaiheessa kuplan lämpötila ja paine laskevat alemmaksi kuin ympäröivällä nesteellä. Tällöin kupla romahtaa synnyttäen paineaallon.

Kuva 9: Kavitaatiokuplan kehitys

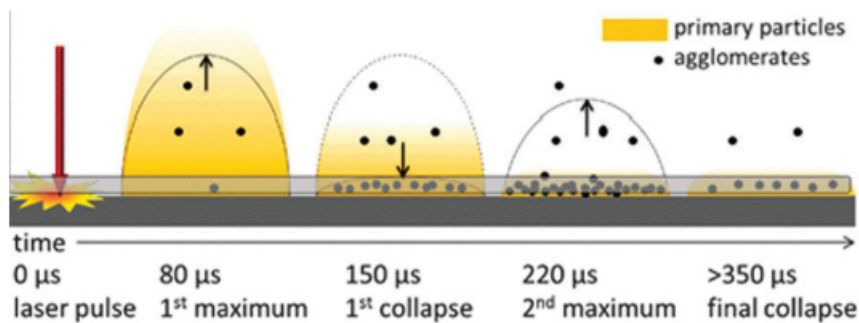


Amendolan mielestä ei ole täysin selvä, että milloin nanopartikkelit muodostuvat ja missä ne sijaitsevat, kun kupla laajenee ja romahtaa. Hänen mukaansa nanomateriaalit muodostuvat kuplassa laajenemisen aikana. Tämä johtuisi siitä, että liuoksen ainekonsentraatiot kuplassa ovat matalammat ja ne ovat korkeammassa energisessä tilassa. Lämpötilakin on korkeampi kuplassa kuin ympäröivässä nesteessä. Lisäksi nanopartikkelit kaasussa pysyvät pidempään kuumina kuin nesteessä, johtuen kaasun matalammasta lämmönjohtavuudesta. On myös todisteita, että virittynyttä kohdemateriaalia on kuplassa, mutta ei kvantitatiivista näkemystä missä abloitunut materia sijaitsee kuplassa. Eli ei voida poissulkea

mahdollisuutta, että suurin osa nanopartikkeleista on jo muodostunut aiemmin ja on päätenyt muualle nesteeseen [7].

Kavitaatiokupla ja sen liike näyttösi lisäävän suurien nanopartikkeleiden määrää. Wagener et al. tutkimuksen mukaan hopeananopartikkelit näyttöisivät yhdistyvän tai ainakin suurempien nanopartikkelien määrä näyttöisi kasvavan kavitaatiokuplan oskilloimisen aikana. Kuvassa 10 agglomeraatit eli suuremmat sekundaariset nanopartikkelit mustina pisteinä. Pieniä nanopartikkeleita eli primaaripartikkeleita on aluksi monikymmenkertainen määrä agglomeraatteihin verrattuna, mutta oskillointien myötä suurempien partikkeleiden määrä kasvaa [15].

Kuva 10: Agglomeraattien liikkuminen ja kehittyminen kavitaatiokuplan mukana



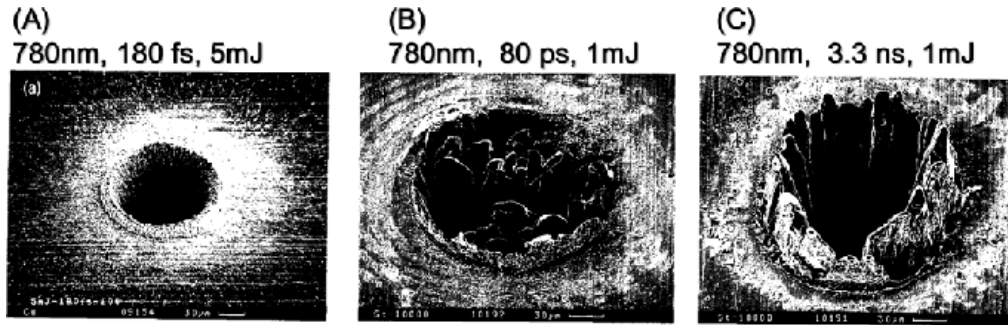
Kavitaatiokuplan romahtamista seuraa vielä paineaalto. Voi olla kasautumista, faasimuunnoksia tai materian irtoamista kohteesta. Kuitenkin nopea ohitus Amendolalta.

### 3.4 Hidas kasvu ja kasautuminen

Nesteen olemassaolon ansioista ablaatiossa syntyneet kohdemateriaalin ja nesteen ionit ja atomit pystyvät reagoimaan keskenään vielä varsinaisen ablaation jälkeenkin. Erityisesti tuotteet, jotka eivät kestä plasman kuumuutta voivat syntyä tässä vaiheessa. Oksidaatio on hyvin tyypillistä.

Osumakohdassa on nyt havaittavissa laserpulssin synnyttämä kraatteri. Kraatterin koko ja muoto riippuvat energiasta, tehosta ja pulssin pituudesta. Kuvasta 11A nähdään, että 180 fs laser jättää siistin kraatterin, kun taas pulssin ollessa pidempi kuvissa 11B ja 11C kraatteri muuttuu röpelöisemmäksi [7].



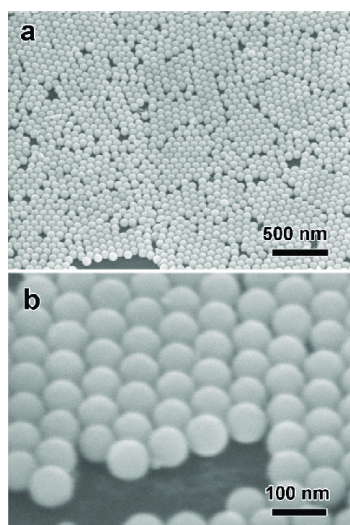


Kuva 11: Erilaisilla laserin parametreilla syntyneitä kraattereita

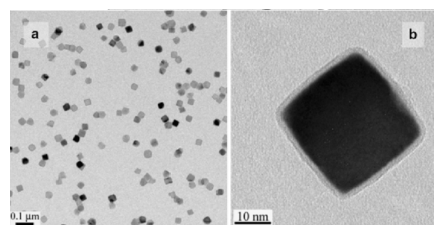
## 4 Nanopartikkelit

### 4.1 Ominaisuudet

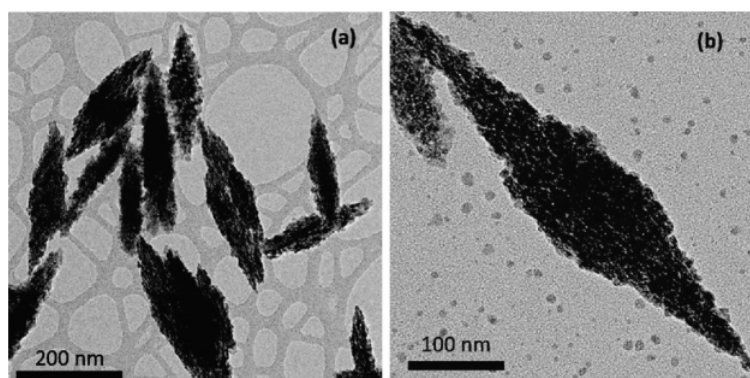
Nanomateriaalien kiinnostavuus tutkimuskohteena johtuu pitkälti siitä, että materiaalin ominaisuudet riippuvat mittaluokasta. Esimerkiksi kulan sulamispiste on matalampi nanopartikkelina kuin bulkkina. Lisäksi nanopartikkeleissa pinta-ala tilavuus suhde kasvaa aina pienempään kokoluokkaan mentäessä. Näistä syistä nanomateriaaleja voidaan käyttää moniin erilaisiin sovelluksiin, mihin alkuaine ei suuremmassa mittaluokassa soveltuisi. Monipuolisuutta lisää vielä koeasetelman parametrien lukemattomat erilaiset yhdistelmät. Lisäksi syntyneitä nanopartikkeleita pystytään vielä jälkikäsittelemään, joko lisäämällä niihin molekyyilejä, tai säteilyttämällä valmiita nanopartikkeleita laserilla, jolloin niiden koko ja muoto voivat vielä muuttua. Laserablaatiolla nesteessä tuotettujen nanopartikkeleiden kokojakauma ja muoto ovat vaihtelevia. Syntyvät nanopartikkelit voivat olla umpinaisia tai onttoja palloja (Kuva 12), useista eri kerroksista muodostuvia, kuutioita (Kuva 13) piikkimäisiä (Kuva 14), levymäisiä tai jopa erilaisia yhdistelmiä näistä [16–18].



Kuva 12: Pallomaisia kultananopartikkeleita



Kuva 13: Kuutiomaisia pii nanopartikkeleita



Kuva 14: Piikkimäisiä CuO nanopartikkeleita

## 4.2 Sovellukset

Nanopartikkelit voivat merkittävästi parantaa perinteisiä solujen ja kudosten fluoresenssiin perustuvia kuvantamismenetelmiä, sekä magneettiseen resonanssiin perustuvaa kuvantamista. Perinteisissä kuvantamismenetelmissä käytetään orgaanisia väriaineita näytteen värjäämiseen ennen kuvausta. Ongelmana tässä on liian heikko fluoresenssi ja fluoresenssin heikentyminen ajan kuluessa orgaanisten väriaineiden muutoksien myötä. Kvanttipisteet ovat nanopartikkeleita, jotka on valmistettu puolijohdemolekyyleistä. Nämä nanopartikkelit emittoivat voimakasta fluoresens-

si valoa ultraviolettivalolla valaistessa ja fluoresenssisäteilyn väri riippuu partikkelin koosta. Kvanttipisteet voivat emittoida valoa, joka on intensiivisempää ja säilyy kauemmin intensiivisenä, kuin orgaanisien väriainneiden fluoresenssi.

Magneettisessa resonanssissa näyte asetetaan voimakkaaseen magneettikenttään ja sopivaa radiotaajuutta käytetään virittämään magneettisia dipoleita, jolloin ne kääntyvät kentän vastaisiksi. Signaalin loppuessa dipolit palautuvat taas kentän suuntaisiksi tiettyssä ajassa, jota kutsutaan relaksaatioajaksi. Superparamagneettisia rautaoksidi nanopartikkeleita on pystytty käyttämään kontrastaineina kuvantamisessa, koska niiden relaksaatioaika on huomattavasti pidempi kuin aiemmin käytetyillä aineilla. Tämä on parantanut erityisesti maksan, imusolmukkeiden ja luuytimien kuvantamisen mahdollisuuksia.

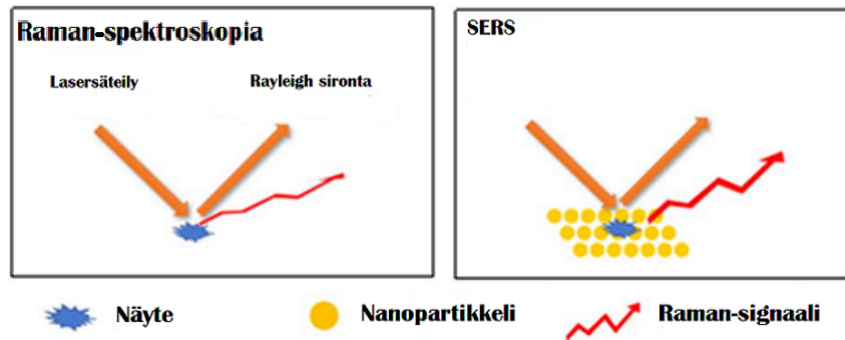
Ontot nanorakenteet ovat intensiivisen tutkimuksen kohteena johtuen niiden kiinnostavista ominaisuuksista. Ontoissa nanohiukkasissa on suuri pinta-ala verrattuna materian määrään, siten pieni tiheys ja pienet lämpölaajenemiskertoimet. Niille löytyy mahdollisia sovelluskohteita esimerkiksi paristoista. Koo et al. tulivat tutkimuksessaan siihen tulokseen, että ontot rautaoksidihiukkaset ovat houkutteleva litiumpariston katoiksi johtuen halpuudestaan, helppoudesta valmistaa ja vaarattomuudestaan [19]. Ontot nanopartikkelit sopivat myös lääkeaineiden kuljettamiseen ihmiskehoon. Ramadan et al. mukaan, erilasia nanorakenteita voidaan käyttää siten, että asetetaan nanohiukkasia iholle ja lämmitetään tätä NIR aallonpituuden laserilla. Laser aiheuttaa vain vähän vahinkoa ympäröiville kudoksille, mutta nanopartikkelit absorboivat laser-energian ja välittävät sen lämpönä ympärilleen ja luovat pieniä reikiä ihon pintakerrokseen, josta lääkeaine pääsee tehokkaammin vaikuttamaan [20].

Laserablaatio nesteessä on osoittautunut keinoksi tuottaa myös useita kerroksista koostuvia nanopartikkeleita. Riedel et al. tuottivat pii päällysteisiä kultananopartikkeleita, joiden he arvoivat olevan sopivia syövän fototermiseen hoitoon [21].

Nanorakenteita voidaan käyttää myös Raman-spektroskopian tehostamiseen. Tätä kutsutaan pintavahvistetuksi Raman-spektroskopiaksi (SERS). SERS:ssa tutkittava näyte asetetaan nanorakenteesta, usein kulta- tai hopeananopartikkeleista, valmistetulle metallialustalle. Alusta vuorovai-

kuttaa virityssäteilyn kanssa, jolloin metallirakenteen ja näytteen väliselle pinnalle syntyy paikallisia pintaplasmonia. Paikalliset pintaplasmonit synnyttivät paikallisen sähkömagneettisen kentän, joka vahvistaa merkittävästi näytteestä saatavan Raman-sironnan intensiteettiä. Felidji et al. suorittivat Raman-spektroskopiaa trans-1,2-bis etyleeni molekyylille ja saivat jopa  $10^8$  kertaisen spektrin vahvistuksen pitkillä aallonpituuksilla [22]. Tätä ilmiötä kutsutaan sähkömagneettiseksi vahvistukseksi (electromagnetic enhancement, EM). Kuvassa 15 havainnollistettu SERS Raman-signaali voimakkaampana, kun näyte on asetettu nanorakenteen päälle.

Kuva 15: Raman-spektroskopia ja SERS



Nanopartikkeleilla on potentiaalia myös antimikrobisina lääkeaineina. Kultaa ja hopeaa on jo vuosisatoja käytetty mikrobien tuhoamiseen, mutta Ravisankar et al. arvioi, että nanopartikkelit voisivat olla suuren pinta-ala/tilavuus suhteensa takia erittäin käyttökelpoisia tähän [23].

Laser ablaatiolla nesteessä on nanopartikkeleiden valmistusmenetelmänä kuitenkin myös puutteensa. Amendolan mukaan laserablaatio nesteessä ei ole sopiva erikoisempien rakenteiden muodostamiseen tavalla, jossa asetetaan molekylaarinen malli nesteeseen ja aine kertyisi siihen. Tämä johtuu muodostumiseen nopeasta kinetiikasta eli yleisesti korkeasta lämpötilasta ja energiasta [7]. Lisäksi useimmat sovellukset vaativat kokojakauman homogeenisyyttä. Laserablaatiolla nesteessä nanopartikkeleiden kokojakauma voi olla hyvinkin suuri.

## 5 Yhteenveto

Tässä katsauksessa on käsitelty nanopartikkeleiden laserablaatio nesteessä, tapahtumaan liittyvä koeasetelma, erilaiset parametrit ja niiden vaikutukset, itse ablaatiotapahtuma ja sekä perehdytty nanopartikkelien ominaisuuksiin ja niiden sovellutuksiin. Laserablaatio nesteessä on vahva kilpailija valmistustapana kemiallisille valmistusprosesseille johtuen tehokkuudestaan, yksinkertaisuudestaan ja helppoudestaan. Ongelmia on vielä kuitenkin prosessin skaalattavuudessa ja runsaassa energiankulutuksessa. Lisäksi tapahtumien pieni mittakaava ja logaritminen aikaskaala tekevät tapahtumien tutkimisesta vaikeaa. Suuremman mittausresoluution mahdollistavia tekniikoita olisi hyvä soveltaa tapahtumien tutkimiseen paremman ymmärryksen saamiseksi. Nanopartikkeleiden kokojakauman hallinta on vielä haasteellista, vaikka viimeaikaiset simulaatiot ovat antaneetkin valaistusta, miten kokojakauma mahdollisesti syntyy. Lisäksi tutkimusala kaipaisi selkeyttä, erityisesti helppolukuisten ja asteittain syvemmälle menevien kirjallisuuskatsauksien muodossa. Yksittäisiä tutkimuksia, jonka tulos on helppo ymmärtää, löytyy kyllä. Mutta niiden yhdistäminen selkeäksi kokonaisuudeksi vaikuttaisi olevan suuri haaste. Yleisesti prosessin monipuolisuus ja muuttujien runsas määrä mahdollistaa hyvin erilaisten nanomateriaalien valmistamisen, mutta toisaalta tekee siitä myös monimutkaisen, vaikean ymmärtää ja hallita.

## Viitteet

- [1] B. Barcikowski, S. Amendola, V. Marzun, G. Rehbock, C. Reichenberger, S. Zhang, D. Goekce, *Handbook of Laser Synthesis of Colloids*. 2016.
- [2] S. I. Kudryashov, A. A. Samokhvalov, A. A. Nastulyavichus, I. N. Saraeva, V. Y. Mikhailovskii, A. A. Ionin, and V. P. Veiko, “Nanosecond-laser generation of nanoparticles in liquids: From ablation through bubble dynamics to nanoparticle yield,” *Materials*, vol. 12, no. 2, 2019.
- [3] S. K. Murthy, “Nanoparticles in modern medicine: state of the art and future challenges,” *International journal of nanomedicine*, vol. 2, no. 2, pp. 129–41, 2007.
- [4] S. Kamali, E. Solati, and D. Dorrnian, “Effect of Laser Fluence on the Characteristics of Graphene Nanosheets Produced by Pulsed Laser Ablation in Water,” *Journal of Applied Spectroscopy*, vol. 86, no. 2, pp. 238–243, 2019.
- [5] C. Y. Shih, M. V. Shugaev, C. Wu, and L. V. Zhigilei, “Erratum: The effect of pulse duration on nanoparticle generation in pulsed laser ablation in liquids: Insights from large-scale atomistic simulations (Physical Chemistry Chemical Physics (2020) 22 (7077-7099) DOI: 10.1039/d0cp00608d),” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 22, no. 27, p. 15769, 2020.
- [6] S. Dittrich, S. Barcikowski, and B. Gökce, “Plasma and nanoparticle shielding during pulsed laser ablation in liquids cause ablation efficiency decrease,” *Opto-Electronic Advances*, vol. 4, no. 1, pp. 1–13, 2021.
- [7] V. Amendola and M. Meneghetti, “What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution?,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, no. 9, pp. 3027–3046, 2013.

- [8] S. Barcikowski, A. Meéndez-Manjón, B. Chichkov, M. Brikas, and G. Račiukaitis, “Generation of nanoparticle colloids by picosecond and femtosecond laser ablations in liquid flow,” *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 8, 2007.
- [9] Z. Yan and D. B. Chrisey, “Pulsed laser ablation in liquid for micro-/nanostructure generation,” *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 13, no. 3, pp. 204–223, 2012.
- [10] E. I. Alarcon, *Nanoparticles / Nanoparticle Applications*. 2015.
- [11] E. Fazio, B. Gökce, A. De Giacomo, M. Meneghetti, G. Compagnini, M. Tommasini, F. Waag, A. Lucotti, C. Giuseppina Zanchi, P. Maria Ossi, M. Dell, M. Condorelli, V. Scardaci, F. Biscaglia, L. Litti, M. Gobbo, G. Gallo, M. Santoro, S. Trusso, and F. Neri, “Nanoparticles Engineering by Pulsed Laser Ablation in Liquids: Concepts and Applications,” *Nanomaterials*, vol. 10, 2020.
- [12] D. Zhang, B. Gökce, and S. Barcikowski, “Laser Synthesis and Processing of Colloids: Fundamentals and Applications,” *Chemical Reviews*, vol. 117, no. 5, pp. 3990–4103, 2017.
- [13] M. Dell’Aglio, R. Gaudiuso, O. De Pascale, and A. De Giacomo, “Mechanisms and processes of pulsed laser ablation in liquids during nanoparticle production,” *Applied Surface Science*, vol. 348, pp. 4–9, 2015.
- [14] S. Reich, P. Schönfeld, P. Wagener, A. Letzel, S. Ibrahimkutty, B. Gökce, S. Barcikowski, A. Menzel, T. dos Santos Rolo, and A. Plech, “Pulsed laser ablation in liquids: Impact of the bubble dynamics on particle formation,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 489, no. 98, pp. 106–113, 2017.
- [15] P. Wagener, S. Ibrahimkutty, A. Menzel, A. Plech, and S. Barcikowski, “Dynamics of silver nanoparticle formation and agglomeration inside the cavitation bubble after pulsed laser ablation in liquid,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, no. 9, pp. 3068–3074, 2013.

- [16] D. Liu, C. Li, F. Zhou, H. Zhang, X. Li, G. Duan, W. Cai, and Y. Li, “Rapid synthesis of monodisperse au nanospheres through a laser irradiation -induced shape conversion, self-assembly and their electromagnetic coupling sers enhancement,” *Scientific reports*, vol. 5, p. 7686, 01 2015.
- [17] A. Maynard and D. Pui, “Nanotechnology and occupational health: New technologies - new challenges,” *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 9, pp. 1–3, 01 2007.
- [18] X. Z. Lin, P. Liu, J. M. Yu, and G. W. Yang, “Synthesis of CuO nanocrystals and sequential assembly of nanostructures with shape-dependent optical absorption upon laser ablation in liquid,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 40, pp. 17543–17547, 2009.
- [19] B. Koo, H. Xiong, M. D. Slater, V. B. Prakapenka, M. Balasubramanian, P. Podsiadlo, C. S. Johnson, T. Rajh, and E. V. Shevchenko, “Hollow iron oxide nanoparticles for application in lithium ion batteries,” *Nano Letters*, vol. 12, no. 5, pp. 2429–2435, 2012.
- [20] S. Ramadan, L. Guo, Y. Li, B. Yan, and W. Lu, “Hollow copper sulfide nanoparticle-mediated transdermal drug delivery,” *Small*, vol. 8, no. 20, pp. 3143–3150, 2012.
- [21] R. Riedel, N. Mahr, C. Yao, A. Wu, F. Yang, and N. Hampp, “Synthesis of gold-silica core-shell nanoparticles by pulsed laser ablation in liquid and their physico-chemical properties towards photothermal cancer therapy,” *Nanoscale*, vol. 12, no. 5, pp. 3007–3018, 2020.
- [22] N. Félidj, S. L. Truong, J. Aubard, G. Lévi, J. R. Krenn, A. Hohenau, A. Leitner, and F. R. Aussenegg, “Gold particle interaction in regular arrays probed by surface enhanced Raman scattering,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 120, no. 15, pp. 7141–7146, 2004.
- [23] R. R. V and J. B. A, “Nanoparticles and their potential application as antimicrobials,” *Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances*, pp. 197–209, 2011.